



등록특허 10-2574992



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월05일  
(11) 등록번호 10-2574992  
(24) 등록일자 2023년08월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 236/10* (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)  
*C08F 2/06* (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)  
*C08F 297/04* (2006.01) *C08F 4/48* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)  
*C08L 21/00* (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)

- (52) CPC특허분류  
*C08F 236/10* (2013.01)  
*B60C 1/00* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7031880
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월28일  
심사청구일자 2021년02월08일
- (85) 번역문제출일자 2019년10월28일
- (65) 공개번호 10-2019-0130011
- (43) 공개일자 2019년11월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/058014
- (87) 국제공개번호 WO 2018/178199  
국제공개일자 2018년10월04일

- (30) 우선권주장  
EP17461514 2017년03월29일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020130109003 A\*  
US03498960 A1\*  
EP02495266 A1  
US20130345379 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 고함량의 바이닐방향족 및 저함량의 바이닐을 가지는 바이닐방향족 단량체와 컨쥬게이션 다이엔 단량체와의 공중합체의 합성을 위한 극성 첨가물

**(57) 요 약**

본 발명은 컨쥬게이션 다이엔 단량체와 바이닐방향족 단량체의 음이온성 중합에서  $N,N',N''$ -치환된 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진의 사용에 관한 것이다. 이러한 극성 첨가물을 사용하면 고함량의 바이닐방향족 및 저함량의 바이닐 모두를 가지는 공중합체를 생성하면서, 바이닐방향족 단위의 블록화도가 조정될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*B60C 1/0016* (2013.01)

*C08F 2/06* (2013.01)

*C08F 212/08* (2013.01)

*C08F 297/04* (2013.01)

*C08F 4/48* (2013.01)

*C08K 3/04* (2013.01)

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08L 21/00* (2013.01)

*C08L 9/06* (2013.01)

(72) 발명자

**발레니아, 말고자타**

폴란드 70-747 슈체친 울. 마르무로바 4/6

**베다, 파벨**

폴란드 44-193 크누루프 스티가르스카 3에이/3

## 명세서

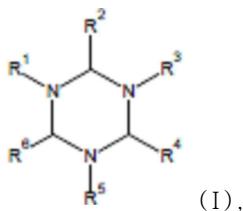
### 청구범위

#### 청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 컨쥬게이션 다이엔 단량체와 바이닐방향족 단량체와의 공중합체의 제조 방법:

(1) (i) 하나 이상의 컨쥬게이션 다이엔 단량체 및 (ii) 하나 이상의 바이닐방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분과

a) 하나 이상의 알칼리 금속 염 유도체를 포함하는 개시제 성분 및 b) 다음의 화학식 (I)를 가지는 하나 이상의  $N,N',N''$ -치환된 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진:



여기서  $R^1$ ,  $R^3$ , 및  $R^5$  각각은 독립적으로 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고,  $R^1$ ,  $R^3$ , 및  $R^5$ 는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지고,

$R^2$ ,  $R^4$ , 및  $R^6$  각각은 독립적으로 H, 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고,  $R^2$ ,  $R^4$ , 및  $R^6$ 는 각각 최대 20개의 탄소 원자를 가질 수 있으며,

b) 선택적으로 루이스 염기 및 루이스 산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적인 극성 첨가제,

를 접촉시켜, 하나 이상의 음이온성 개시제의 존재 하에서 음이온성 공중합을 개시하는 단계;

(2) 공중합을 지속하는 단계; 및

(3) 선택적으로 커플링시켜;

공중합체를 생성하는 단계,

여기서, 상기 공중합체는 바이닐방향족 단량체 함량이 공중합체의 전체 중량을 기준으로 30 내지 80 중량%이다.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 공중합체는 바이닐방향족 단량체 함량이 공중합체의 전체 중량을 기준으로 35 내지 55 중량%인 것인 방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진 대 음이온 개시제의 몰비는 0.01 대 50의 범위, 또는 0.1 대 30의 범위인 것인 방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 하나 이상의 추가적인 극성 개질제가 음이온성 중합에 사용되거나,

또는, 하나 이상의 추가적인 극성 개질제가 음이온성 중합에 사용되고 추가적인 극성 개질제는 하나 이상의 루이스 염기 및 루이스 산으로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서, 추가적인 극성 개질제 대 음이온 개시제의 몰비는 0.01 내지 50의 범위, 또는 0.1 내지 10

의 범위인 것인 방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서, 컨쥬케이션 다이엔 단량체는 1,3-뷰타다이엔, 아이소프렌, 1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-펜타다이엔, 2-페닐-1,3-뷰타다이엔, 및 4,5-다이에틸-1,3-옥타다이엔으로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서, 바이닐방향족 단량체는 스타이렌, 1-바이닐나프탈렌, 3-메틸스타이렌, 3,5-다이에틸스타이렌, 4-프로필스타이렌, 2,4,6-트라이메틸스타이렌, 4-도데실스타이렌, 3-메틸-5-n-헥실스타이렌, 4-페닐스타이렌, 2-에틸-4-벤질스타이렌, 3,5-다이페닐스타이렌, 2,3,4,5-테트라에틸스타이렌, 3-에틸-1-바이닐나프탈렌, 6-아이소프로필-1-바이닐나프탈렌, 6-사이클로헥실-1-바이닐나프탈렌, 7-도데실-2-바이닐나프탈렌, 및  $\alpha$ -메틸스타이렌으로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 8

청구항 1의 방법에 따라 수득가능한, 다음을 특징으로 하는, 컨쥬케이션 다이엔 단량체와 바이닐방향족 단량체를 기초로 하는 공중합체:

- (a) 바이닐방향족 단량체의 함량이 중합체의 전체 중량을 기준으로 30 내지 80 중량%;
- (b) 4개 초과의 반복 단위를 가지는 바이닐방향족 단량체 블록의 함량이 전체 바이닐방향족 단량체 함량을 기준으로 0.01 내지 32 중량%; 및
- (c) 바이닐 함량이 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 8 내지 45 중량%.

#### 청구항 9

청구항 8에 있어서, (a) 바이닐방향족 단량체의 함량이 중합체의 전체 중량을 기준으로 35 내지 65 중량%이거나,

또는 40 내지 55 중량%인 것인 공중합체.

#### 청구항 10

청구항 8에 있어서, (b) 4개 초과의 반복 단위를 가지는 바이닐방향족 단량체 블록의 함량은 각각 전체 바이닐방향족 단량체 함량을 기준으로 0.05 내지 18 중량%, 0.1 내지 12 중량%, 0.1 내지 6 중량%, 0.1 내지 3 중량%, 또는 0.1 내지 2.5 중량%인 것인 공중합체.

#### 청구항 11

청구항 8에 있어서, (c) 바이닐 함량은 각각 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 10 내지 35 중량%, 14 내지 30 중량%, 또는 18 내지 27 중량%인 것인 공중합체.

#### 청구항 12

청구항 8에 있어서, 커플링되지 않은 생성물의  $M_w/M_n$  비율은 1.01 내지 3.0의 범위, 또는 1.01 내지 1.2의 범위인 것인 공중합체.

#### 청구항 13

하나 이상의 가황제의 존재하에, 청구항 8 내지 12 중 어느 한 항에 따른 탄성체 공중합체를 가황하는 단계를 포함하는 고무 제조 방법.

#### 청구항 14

청구항 13의 방법에 따라 수득가능한 고무.

#### 청구항 15

청구항 14에 따른 고무를 포함하는 x) 고무 성분을 포함하는 고무 조성물.

### 청구항 16

청구항 15에 있어서, y) 하나 이상의 충전제를 추가로 포함하거나,

또는 y) 하나 이상의 충전제를 추가로 포함하고, 상기 충전제는 실리카 및 카본 블랙으로 구성된 군으로부터 선택되거나,

또는 y) 하나 이상의 충전제를 추가로 포함하고, 상기 충전제 성분 y)는 실리카 및 카본 블랙 모두를 포함하는 것인 고무 조성물.

### 청구항 17

청구항 16에 있어서, 충전제 성분 y)의 양은 100 질량부의 고무 성분 x) 기준으로 (phr) 10 내지 150 질량부이거나,

또는 충전제 성분 y)의 양은 100 질량부의 고무 성분 x) 기준으로 (phr) 20 내지 140 질량부이거나,

또는 충전제 성분 y)의 양은 100 질량부의 고무 성분 x) 기준으로 (phr) 30 내지 130 질량부인 것인 고무 조성물.

### 청구항 18

청구항 15에 있어서, 고무 성분 x)는 또한 하나 이상의 고무질 중합체를 추가로 포함하거나,

또는 고무 성분 x)는 또한 하나 이상의 고무질 중합체를 추가로 포함하고, 추가의 고무질 중합체는 천연 고무, 합성 아이소프렌 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-α-올레핀 공중합체 고무, 에틸렌-α-올레핀-다이엔 공중합체 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 공중합체 고무, 클로로프렌 고무 및 할로겐화 뷰틸 고무로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 고무 조성물.

### 청구항 19

청구항 15의 고무 조성물을 포함하는 타이어 성분.

### 청구항 20

청구항 19의 타이어 성분을 포함하는 것인 타이어.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온성 중합을 통해 고함량의(high) 바이닐방향족 및 저함량의(low) 바이닐을 가지는, 바이닐방향족 단량체와 컨쥬케이션 다이엔 단량체와의 공중합체의 제조에서 특정 극성 첨가물의 사용에 관한 것이다. 극성 첨가물은 공중합체가 특히 고함량의 바이닐방향족을 가지도록 하며, 공중합체에서 매우 명확한 블록화도(blockiness)의 바이닐방향족을 가지도록 한다. 본 발명의 공중합체는 다음을 특징으로 한다: (a) 바이닐방향족 함량이, 중합체의 전체 중량을 기준으로, 약 30 내지 약 80 중량%; (b) 4개 초과의 반복 단위를 가지는 바이닐 방향족 블록의 함량이, 전체 바이닐방향족 함량을 기준으로, 약 0.01 내지 약 32 중량%; 및 (c) 바이닐 함량이, 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 8 내지 약 45 중량%.

### 배경 기술

[0002] 랜덤화된 및 고함량의 바이닐방향족 (예로서, 중합체의 전체 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%의 스타이렌)을 가지는, 또는 부분적으로 블록된 초고함량 스타이렌 (중합체의 전체 중량을 기준으로 55 내지 78 중량%의 스타이렌)을 가지는 컨쥬케이션 다이엔 단량체 (예로서, 1,3-뷰타다이엔)의 공중합체 제조는, 저함량 (45% 이하) 바이닐을 가지는 공중합체를 수득하고자 하는 경우,  $N,N,N',N'$ -테트라메틸에틸렌다이아민 (TMEDA)과 같은 표준 랜덤화제를 통해서는 불가능하다. 이것은, 상기 유형의 제제가 다이엔 단량체의 1,2-첨가를 강하게 촉진하여, 즉, 고함량 바이닐을 가지는 공중합체를 생성하기 때문이다. 또한, 바이닐방향족 단량체의 함량 및 바이닐방향족 반

복 단위의 블록 길이는 극성 첨가물의 양을 증가함에 따라 감소하는 경향이 있다.

[0003]

US 8,927,644 B2는 다음을 특징을 가지는 중합체의 제조를 교시한다: a) 4개 초파의 연속 단위의 블록 스타이렌 함량이 중합체 내 전체 스타이렌 함량을 기준으로 약 40 내지 약 70 중량%, b) 바이닐 함량이 전체 중합된 1,3-뷰타다이엔의 양을 기준으로 약 25 내지 약 80 중량%, c) 스타이렌 함량이 중합체의 전체 중량을 기준으로 약 20 내지 약 75 중량%, 및 d) 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )가 1.5 이하. 상기 공정은 i) 개시제, ii) 포타슘 알코올레이트, 및 iii) 극성화제인 디이테트라하이드로퓨릴프로페인 (보다 구체적으로 2,2-다이(2-옥솔란일)프로페인) 존재하에서의 중합을 포함한다. 이와 유사하게, US2013/0345379 A1은 두 개의 극성화제를 요구하는 중합 공정을 교시한다. 제1 극성화제는 비스-아미노알킬렌, 예컨대 테트라메틸에틸렌다이아민이다. 제2 극성화제는 디이테트라하이드로퓨릴프로페인 (보다 구체적으로 2,2-다이(2-옥솔란일)프로페인)이다. 수득된 중합체는 중합된 1,3-뷰타다이엔을 기준으로 a) 스타이렌 함량이 약 40 내지 약 70 중량% 및 b) 바이닐 함량이 약 30 내지 약 80 중량%이다. 실시예에 주어진 6개 초파의 연속 스타이렌 단위로 구성된 블록 스타이렌의 함량은 6 내지 17%이다.

[0004]

US 6,521,712 B1은 바이닐방향족 단량체로부터 생성된 적어도 두 개의 하드 블록 S<sub>1</sub> 및 S<sub>2</sub> 및, 상기 블록들 사이에, 바이닐방향족 단량체 및 다이엔 단량체로부터 생성된 적어도 하나의 랜덤 소프트 블록 B/S을 포함하는 블록 공중합체를 교시하며, 하드 블록의 비율은 전체 블록 공중합체를 기준으로 40 중량% 초파이다. EP 0 798 339 A2는 예로서, 4 내지 20개의 스타이렌 단위를 가지는 스타이렌 배열 함량이 전체 스타이렌의 40 내지 65 중량%인 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체의 제조를 교시한다.

[0005]

US 8,927,645 B2는 다음을 포함하는 중합체의 제조를 교시한다: a) 6개 초파의 연속 단위의 블록 스타이렌 함량이 중합체 내 전체 스타이렌 함량을 기준으로 약 15 내지 약 35 중량%, b) 바이닐 함량이 전체 중합된 1,3-뷰타다이엔의 양을 기준으로 약 25 내지 약 80 중량%, c) 스타이렌 함량이 중합체의 전체 중량을 기준으로 약 35 내지 약 75 중량%, 및 d) 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )가 1.5 이하. 상기 공정은 개시제, 포타슘 알코올레이트, 및 극성화제인 디이알킬에터의 존재하에서의 중합을 포함한다. 4개 초파의 연속 단위의 블록 스타이렌 함량은 전체 스타이렌 함량을 기준으로 60 내지 80 중량%일 수 있다.

[0006]

Antkowiak 등은 극성 첨가제 (개질제)를 사용하면 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체 내 스타이렌의 무작위화를 촉진하고 바이닐기의 함량을 증가시킴을 교시한다 (J. Polym. Sci., Part A-1, 1972, 10, 1319). 스타이렌의 단일 중합 속도 상수는 1,3-뷰타다이엔의 속도 상수보다 더 크다. 그러나, 스타이렌 및 뷰타다이엔이 혼합된 경우에는 반응성이 역전되며 1,3-뷰타다이엔은 스타이렌보다 더욱 빠르게 중합하는 경향이 있다. 스타이렌과 비교하여, 1,3-뷰타다이엔은 리빙 센터와 더욱 안정한 π 결합을 형성하여 1,3-뷰타다이엔 중합을 선호하는 경향이 있기 때문에 이러한 현상이 관찰된다. 스타이렌/뷰타다이엔 혼합물 내 뷰타다이엔의 농도가 매우 낮은 경우, 스타이렌이 중합을 시작하여 테이퍼(tapered) 또는 블록 공중합체가 수득된다 (US 3,558,575). 상기 문헌은 또한 고온에서 반응을 수행하는 경우, 매우 낮은 블록화도를 가지는 스타이렌 및 뷰타다이엔의 공중합체를 수득할 수 있음을 교시한다. 공중합체는 일반적으로 25% 이하의 저함량의 스타이렌 함량을 가진다. 또한, 루이스 염기, 루이스 산 (US 3,787,377), 루이스 염기 및 산의 혼합물, 또는 π 공여기를 중합 시스템에 첨가하면, 스타이렌 및 뷰타다이엔의 반응성이 동일해지고, 이로 인해 랜덤 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체가 획득될 수 있다.

[0007]

US 6,583,244 B1는 예로서, 사이클릭 알코올의 금속 염 (예컨대 소듐 도데실벤젠 설포네이트, SDBS)은 루이스 산과 같은 극성 첨가제가 존재하지 않을 경우, 다이엔 단량체 (스타이렌, 아이소프렌)의 리튬-캐시 용액 중합에 사용될 수 있음을 교시한다. 이에 따라 저함량 바이닐 고무가 획득된다.

[0008]

US 9,000,109 B2는 두 종류의 루이스 염기, 즉, 디이테트라하이드로퓨릴프로페인 (DOP) 및 테트라메틸에틸렌다이아민 (TMEDA)으로 구성된 극성 첨가물 시스템은, TMEDA 단독으로 사용한 것과 비교하여, 증가한 중합체 사슬의 활성도 (livingness)를 가지며, 짧은 반응 시간에 좁은 분자량 분포와, 높은 단량체 전환율을 가지는 고함량 스타이렌, 고함량 바이닐 SBR을 생성함을 교시한다. 또한, WO2011/157742 A1 및 US 8,981,000 B2는 배치식, 반-배치식 또는 연속식 공정에서의 디이테트라하이드로퓨릴프로페인의 사용은 (반응 조건 및 사용되는 극성 첨가물의 농도에 따라) 광범위하게 달라질 수 있고, 저함량 바이닐 또는 고함량 바이닐 스타이렌-뷰타다이엔 중합체를 생성할 수 있음을 교시하며, 여기서 스타이렌 함량은 일반적으로 10 내지 70 중량%으로 달라질 수 있고, 블록 스타이렌은 중합체의 중량 기준으로 8 중량% 미만, 또는 27 내지 50 중량%일 수 있고, 바이닐 함량은 (뷰타다이엔 분획 당) 12 내지 40 또는 30 내지 80 중량% 범위일 수 있다.

[0009]

또한, 다양한 단량체 (스타이렌, 뷰타다이엔) 변화 비율로 스타이렌 및 뷰타다이엔의 공중합을 수행함으로써, 및 스타이렌-풍부 조건하에서 공정을 수행함으로써 중합체 사슬을 따라 스타이렌을 랜덤화할 수 있다 (US

6,372,863). 중합은 두 개의 중합 영역에서 수행되며, 바이닐 함량이 10% 미만인 리빙 스타이렌-뷰타다이엔 고무의 시멘트를 생성하고, 여기서 중합체 사슬 내 스타이렌으로부터 유도된 반복 단위의 전체 양의 5% 미만은 5개 이상의 스타이렌 반복 단위를 함유하는 블록에 존재한다. 그러나, 낮은 블록화도를 가지는 저함량 바이닐 중합체를 수득하기 위해, 제2 반응기에서의 전환율은 95% 미만 및 바람직하게 93% 미만으로 유지되어야 하므로, 생성되는 생성물로부터 상당한 양의 잔류 단량체가 제거되어야 한다. 중합체는 일반적으로 10 내지 30 중량%의 저함량의 스타이렌을 가진다.

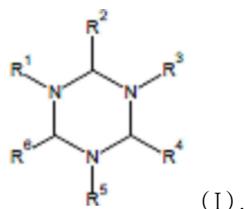
[0010] US 3,498,960 B는 뷰타다이엔과 스타이렌의 공중합에 촉매로서 n-부틸리튬의 존재하에 랜덤화제로서 트라이아진을 사용할 수 있음을 교시한다. 트라이아진 랜덤화제는 낮은 스타이렌 공중합체 (즉, 25 중량%의 스타이렌, 75 중량%의 1,3-뷰타다이엔)에, 다이엔 중합 분획을 기준으로 13.5 내지 33.2 중량% 범위의 바이닐 함량의 바이닐 함량을 제공한다.

[0011] 이에 따라 당업계에는 바이닐방향족 단량체와 컨쥬케이션 다이엔 단량체의 공중합체에 있어서, 1) 고함량의 바이닐방향족, 2) 저함량의 바이닐, 및 3) 낮은 블록화도를 가지는 공중합체를 제공하는 공정에 대한 필요성이 존재한다. 이러한 공정은 간단하고 효과적인 공정이어야 하고, 즉, 두 단계로, 또는 낮은 전환율로 수행되는 중합일 필요는 없다.

[0012] US 8,981,000에 언급된 바와 같이, 랜덤화제를 사용하면 10% 미만의 저함량 블록 스타이렌 (>6 연속 단위의 스타이렌)을 가지는 고함량 바이닐 SSBR을 생성할 수 있다. 긴 블록의 스타이렌은 히스테리시스를 악화시킬 수 있는 것으로 보고되어 있으며, 예를 들어, S. Futamura와 G. Day는 카본 블랙-충전 화합물에서 2에서 7%로 블록 스타이렌 함량을 증가시킨 경우 60 °C에서 탄젠트 델타(tan delta)가 약 18%으로 악화됨을 관찰하였다 (Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1987, 40, No. 1, 39-43). 이와 대조적으로, 작은 스타이렌 블록을 혼입하면 특히 실리카 화합물에 마모 및 인장 강도를 개선시킬 수 있는 것이 I. Hattori 등에 의해 보고되어 있다 (143rd Meeting of the Rubber Division of the ACS, Spring 1993, paper 22).

### 발명의 내용

[0013] 놀랍게도, 유기금속 개시제 및 특정 극성 개질제의 존재하에, 바이닐방향족과 컨쥬케이션 다이엔 단량체의 음이온성 중합에 의해 고함량 스타이렌, 저함량 바이닐 바이닐방향족 (예로서, 스타이렌) - 컨쥬케이션 다이엔 (예로서, 뷰타다이엔) 고무가 수득되는 것이 밝혀졌다. 극성 개질제 (첨가제)는 N,N',N"-치환된 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진이며, 다음의 화학식 (I)을 가진다:



[0014] [0015] 여기서 R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, 및 R<sup>5</sup> 각각은 독립적으로 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, 및 R<sup>5</sup>는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며;

[0016] R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>6</sup> 각각은 독립적으로 H, 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>6</sup>는 각각 최대 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

[0017] 화학식 (I)에 따른 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진은 루이스 염기임에도 불구하고 극성 개질제로서 작용하며, 바이닐 함량에 큰 영향을 미치지 않으면서, 우수한 랜덤화를 제공한다. 전체 스타이렌 함량, 바람직한 블록 스타이렌 함량, 바람직한 바이닐 함량 및 중합 온도에 의존하여, 본 발명에 따른 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진은 일반적으로 극성 개질제 대 개시제의 몰비가 0.01 내지 50:1의 범위가 되는 양으로 사용된다.

[0018] 화학식 (I)에 따른 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진을 사용하는 음이온성 중합을 통해 생성된 본 발명의 공중합체는, 바이닐방향족 단량체와 컨쥬케이션 다이엔 단량체의 고무질 공중합체이며, 바이닐방향족 단량체의 함량이 약 30 내지 약 80 중량%임을 특징으로 한다.

[0019] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 탄성체 공중합체의 제조에서 상기 정의된 화학식 (I)에 따른 헥사하이드로-

1,3,5-트라이아진의 용도에 관한 것이다.

[0020] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 탄성체 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0021] 제3 양태에 따르면, 본 발명은 다음을 포함하는 탄성체 공중합체에 관한 것이다: a) 바이닐방향족 단량체 함량이, 전체 중량을 기준으로, 약 30 내지 약 80 중량%; b) 4개 초과의 반복 단위를 가지는 바이닐방향족 단량체 블록의 함량이, 전체 바이닐방향족 함량을 기준으로 약 0.01 내지 약 32 중량%; 및 c) 바이닐 단량체 함량이, 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 8 내지 약 45 중량%.

[0022] 제4 양태에 따르면, 본 발명은 하나 이상의 가황화제의 존재하에 제3 양태에 따른 탄성체 공중합체를 가황화하는 단계를 포함하는 고무 제조 방법에 관한 것이다.

[0023] 제5 양태에 따르면, 본 발명은 제4 양태의 방법에 따라 수득 가능한 고무에 관한 것이다.

[0024] 제6 양태에 따르면, 본 발명은 제5 양태에 따른 고무를 포함하는 고무 성분을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

[0025] 제7 양태에 따르면, 본 발명은 제6 양태에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 성분에 관한 것이다.

[0026] 마지막으로, 제8 양태에 따르면, 본 발명은 제7 양태에 따른 타이어 성분을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

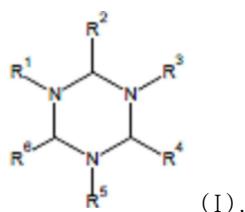
[0027] 본 발명은 복잡한 2-단계 공정이나, 또는 낮은 전환률의 중합을 수행할 필요 없이 (US 6,372,863 B1 비교), 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진 첨가제를 사용하여 바이닐방향족 단량체의 함량이 30 내지 약 80 중량%인 공중합체가 용이하게 생성될 수 있는 놀라운 발견에 기초한다.

[0028] 바이닐방향족 단량체 (특히 스타이렌)와 컨쥬케이션 다이엔 단량체 (특히 1,3-뷰타다이엔)의 공중합체는 고함량 스타이렌, 저함량 바이닐 스타이렌 뷰타다이엔 고무 (HS-LV-SBR, 전체 스타이렌 함량에 대하여 30 내지 50 중량% 범위), 및 초고함량 스타이렌, 저함량 바이닐 스타이렌 뷰타다이엔 고무 (UHS-LV-SBR, 전체 스타이렌 함량에 대하여 50 내지 80 중량% 범위)로 분류될 수 있다. 본 발명에 따라 수득된 HS-LV-SBR 및 UHS-LV-SBR 모두에 있어서, 전체 바이닐 함량은 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 8 내지 약 45 중량%의 범위이다. 이에 따라, 다음의 일반적인 중합 조건하에서 제어 가능한 스타이렌 블록 함량을 가지는 HS-LV-SBR 및 UHS-LV-SBR을 용이하게 수득할 수 있다: 스타이렌 중량% 함량은 30 내지 80%, 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진/개시제 몰비는 0.01 내지 50:1 범위, 및 중합 온도는 100 °C 미만.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진

[0030] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 화학식 (I)를 가지는  $N,N',N''$ -치환된 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진의 용도에 관한 것이다:



[0032] 여기서 R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, 및 R<sup>5</sup> 각각은 독립적으로 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, 및 R<sup>5</sup>는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며;

[0033] R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>6</sup> 각각은 독립적으로 H, 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, 및 R<sup>6</sup>는 각각 최대 20개의 탄소 원자를 가질 수 있고;

[0034] 하나 이상의 컨쥬케이션 다이엔 단량체와 하나 이상의 바이닐방향족 단량체의 공중합체의 제조에서, 상기 제조는 음이온성 중합에 의해 및 하나 이상의 음이온 개시제의 존재하에 일어나며, 상기 공중합체는 바이닐방향족 단량체 함량이 공중합체의 전체 중량을 기준으로 약 30 내지 약 80 중량%이다.

[0035] 바람직하게, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>5</sup>는 동일하며, 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 및 아릴기으로부터 선택된

다. 더욱 바람직하게,  $R^1$ ,  $R^3$  및  $R^5$ 는 동일하며, 1 내지 20개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기이다. 가장 바람직하게,  $R^1$ ,  $R^3$  및  $R^5$ 는 각각 메틸이다.

[0036] 또한,  $R^2$ ,  $R^4$  및  $R^6$ 는 바람직하게 동일하며, H, 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 및 아릴기으로부터 선택된다. 가장 바람직하게,  $R^2$ ,  $R^4$  및  $R^6$ 는 각각 H이다.

[0037] 이에 따라, 화학식 (I)의 화합물에 있어서,  $R^1$ ,  $R^3$  및  $R^5$ 가 각각 메틸이고,  $R^2$ ,  $R^4$  및  $R^6$ 가 각각 H (헥사하이드로- $N,N',N''$ -트라이메틸트라이아진)인 것이 가장 바람직하다.

[0038] 바람직하게, 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진 대 음이온 개시제의 몰비는 0.01 내지 50의 범위, 더욱 바람직하게 0.1 내지 30의 범위이다 (하나 초과의 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진이 사용되는 경우, 상기 몰비를 계산하기 위하여 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진의 양은 존재하는 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진의 전체 양이다).

[0039] 바람직한 음이온 개시제는 유기 리튬 화합물이다.

#### 유기 리튬 화합물

[0041] 유기 리튬 화합물에 있어서, 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기를 가지는 화합물이 바람직하다. 예로는 메틸 리튬, 에틸 리튬, n-프로필 리튬, 아이소프로필 리튬, n-뷰틸 리튬, sec-뷰틸 리튬, tert-옥틸 리튬, n-데실 리튬, 페닐 리튬, 2-나프틸 리튬, 2-뷰틸페닐 리튬, 4-페닐뷰틸 리튬, 사이클로헥실 리튬, 사이클로펜틸 리튬, 및 다이아이소프로펜일벤젠과 뷰틸 리튬의 반응 생성물이 있다. 상기 화합물 가운데, n-뷰틸 리튬 및 sec-뷰틸 리튬이 바람직하다.

#### 리튬 아마이드

[0043] 리튬 아마이드 화합물의 예로는 리튬 헥사메틸렌이미드, 리튬 피롤리다이드, 리튬 피페리다이드, 리튬 햅타메틸렌이미드, 리튬 도데카메틸렌이미드, 리튬 다이메틸아마이드, 리튬 다이에틸아마이드, 리튬 다이뷰틸아마이드, 리튬 다이프로필아마이드, 리튬 다이헵틸아마이드, 리튬 다이헥실아마이드, 리튬 다이옥틸아마이드, 리튬 다이-2-에틸헥실아마이드, 리튬 다이데실아마이드, 리튬 N-메틸피페라다이드, 리튬 에틸프로필아마이드, 리튬 에틸뷰틸아마이드, 리튬 에틸벤질아마이드 및 리튬 메틸펜에틸아마이드가 있다. 상기 화합물 가운데, 중합 개시 능력의 관점에서, 사이클릭 리튬 아마이드, 예컨대 리튬 헥사메틸렌이미드, 리튬 피롤리다이드, 리튬 피페리다이드, 리튬 햅타메틸렌이미드 및 리튬 도데카메틸렌이미드가 바람직하며; 특히 리튬 헥사메틸렌이미드, 리튬 피롤리다이드 및 리튬 피페리다이드가 바람직하다.

[0044] 또한, 하나 초과의 음이온 개시제가 사용되는 경우, 전체 몰량은 본 명세서에 언급되는 몰비를 계산하는데 사용된다.

[0045] 본 발명의 공중합체 제조는 단일 극성 개질제로서 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진을 사용하여, 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진과 바이닐기의 형성을 또한 촉진하는 추가적인 극성 개질제 (예컨대 루이스 염기 및/또는 루이스 산)의 조합을 적용함으로써 가능하다. 화학식 (I)의 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진과 함께, 하나 이상의 추가적인 극성 개질제가 음이온성 중합에 사용되는 것이 바람직하다. 바람직하게, 추가적인 극성 개질제는 하나 이상의 루이스 염기 및 루이스 산으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 추가적인 극성 개질제는 디테트라하이드로퓨릴프로페인, 테트라메틸에틸렌다이아민, 소듐 멘톨레이트, 및 테트라하이드로퓨란으로부터 선택된다.

[0046] 이에 따라 본 발명의 중합 공정은 일반적으로 극성 개질제, 예컨대 3차 아민, 알코올레이트 또는 알킬테트라하이드로퓨란일 에터의 존재하에서 수행된다.

[0047] 사용될 수 있는 구체적인 극성 개질제의 일부 대표적인 예로는 메틸테트라하이드로퓨란일 에터, 에틸테트라하이드로퓨란일 에터, 프로필테트라하이드로퓨란일 에터, 뷰틸테트라하이드로퓨란일 에터, 헥실테트라하이드로퓨란일 에터, 옥틸테트라하이드로퓨란일 에터, 도데실테트라하이드로퓨란일 에터, 다이에틸 에터, 다이-n-프로필 에터, 다이아이소프로필 에터, 다이-n-뷰틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 에틸렌 글리콜 디아메틸 에터, 에틸렌 글리콜 디아에틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 디아메틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 디아에틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 디아메틸 에터, 트라이메틸아민, 트라이에틸아민, N,N,N' -테트라메틸에틸렌다이아민, N-메틸모폴린, N-에틸모폴린, 및 N-페닐모폴린을 포함한다.

[0048] 포타슘 또는 소듐 화합물은 중합 개시제의 반응성을 증가시키려는 경우 또는 수득한 중합체 내 랜덤으로 방향족 바이닐 화합물을 배열하거나, 수득한 중합체가 단일 사슬로서 방향족 바이닐 화합물을 함유하게 하려는 경우에 중합 개시제와 함께 첨가될 수 있다. 중합 개시제와 함께 첨가되는 포타슘 또는 소듐으로서, 예를 들어 다음의 화합물이 사용될 수 있다: 아이소프로록사이드, tert-뷰톡사이드, tert-아밀옥사이드, n-헵타옥사이드, 벤질옥사이드 및 페녹사이드를 특징으로 하는 알콕사이드 및 페녹사이드; 유기 셀룰산, 예컨대 도데실벤젠셀룰산, 테트라데실벤젠셀룰산, 헥사데실벤젠셀룰산, 및 옥타데실벤젠셀룰산의 포타슘 또는 소듐 염.

[0049] 바람직하게, 추가적인 극성 개질제 대 음이온 개시제의 몰비는 약 0.01 내지 약 50의 범위, 더욱 바람직하게 약 0.1 내지 약 10의 범위이다. 하나 초과의 추가적인 극성 개질제가 사용되는 경우, 추가적인 극성 개질제의 전체 몰량은 본 명세서에 언급된 몰비를 계산하는데 사용된다.

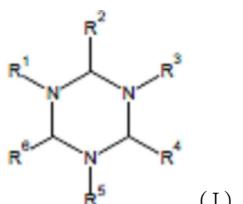
[0050] 본 발명에 따라 사용되는 컨쥬케이션 다이엔 단량체는 바람직하게 1,3-뷰타다이엔, 아이소프렌, 1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-뷰타다이엔, 2-메틸-1,3-펜타다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-펜타다이엔, 2-페닐-1,3-뷰타다이엔, 및 4,5-다이에틸-1,3-옥타다이엔으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 컨쥬케이션 다이엔 단량체는 1,3-뷰타다이엔 및 아이소프렌으로부터 선택된다. 특히, 본 발명에 따라 사용되는 컨쥬케이션 다이엔 단량체는 1,3-뷰타다이엔이다.

[0051] 또한, 본 발명에 따라 사용되는 바이닐방향족 단량체는 바람직하게 스타이렌, 1-바이닐나프탈렌, 3-메틸스타이렌, 3,5-다이에틸스타이렌, 4-프로필스타이렌, 2,4,6-트라이메틸스타이렌, 4-도데실스타이렌, 3-메틸-5-n-헥실스타이렌, 4-페닐스타이렌, 2-에틸-4-벤질스타이렌, 3,5-다이페닐스타이렌, 2,3,4,5-테트라에틸스타이렌, 3-에틸-1-바이닐나프탈렌, 6-아이소프로필-1-바이닐나프탈렌, 6-사이클로헥실-1-바이닐나프탈렌, 7-도데실-2-바이닐나프탈렌, 및  $\alpha$ -메틸스타이렌으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 바이닐방향족 단량체는 스타이렌, 3-메틸스타이렌 및  $\alpha$ -메틸스타이렌으로부터 선택된다. 특히, 본 발명에 따라 사용되는 바이닐방향족 단량체는 스타이렌이다.

[0052] 제2 양태에서, 본 발명은 컨쥬케이션 다이엔 단량체와 바이닐방향족 단량체의 공중합체 제조 공정에 관한 것이며, 상기 공정은 다음의 단계를 포함한다:

[0053] (1) (i) 하나 이상의 컨쥬케이션 다이엔 단량체 및 (ii) 하나 이상의 바이닐방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분과

[0054] a) 하나 이상의 알칼리 금속 염 유도체를 포함하는 개시제 성분 및 b) 다음의 화학식 (I)를 가지는 하나 이상의  $N,N',N''$ -치환된 헥사하이드로-1,3,5-트라이아진:



[0055] (I),

[0056] 여기서  $R^1$ ,  $R^3$ , 및  $R^5$  각각은 독립적으로 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고,  $R^2$ ,  $R^3$ , 및  $R^5$ 는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지고,

[0057]  $R^2$ ,  $R^4$ , 및  $R^6$  각각은 독립적으로 H, 알킬, 알켄일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일 또는 아릴기, 또는 이의 조합이고,  $R^2$ ,  $R^4$ , 및  $R^6$ 는 각각 최대 20개의 탄소 원자를 가질 수 있으며,

[0058] b) 선택적으로 루이스 염기 및 루이스 산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적인 극성 첨가제,

[0059] 를 접촉시켜, 음이온성 공중합을 개시하는 단계;

[0060] (2) 공중합을 지속하는 단계; 및

[0061] (3) 선택적으로 커플링시켜;

[0062] 공중합체를 생성하는 단계.

- [0063] 컨쥬케이션 다이엔 단량체와 바이닐방향족 단량체의 공중합체 제조 공정에 대한 추가적인 세부 사항은 US 8,927,644 B2에 주어지며, 상기 특허는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.
- [0064] 바람직하게, 커플링제는 주석 할로겐화물 커플링제, 또는 실리콘 할로겐화물 커플링제이다. 더욱 바람직하게, 실리콘 할로겐화물 커플링제는 실리콘 테트라클로라이드, 실리콘 테트ラ브로마이드, 실리콘 테트라플루오라이드, 실리콘 테트라아이오다이아이드, 헥사클로로다이실레인, 헥사브로모다이실레인, 헥사플루오로다이실레인, 헥사아이오도다이실레인, 옥타클로로트라이실레인, 옥타브로모트라이실레인, 옥타플루오로트라이실레인, 옥타아이오도트라이실레인, 헥사클로로다이실록세인, 2,2,4,4,6,6-헥사클로로-2,4,6-트라이실라헵테인, 1,2,3,4,5,6-헥사키스[2-(메틸다이클로로실릴)에틸]벤젠, 및 다음의 일반 화학식 (III)의 알킬 실리콘 할로겐화물로부터 선택되고
- [0065]  $R_n^7\text{-Si-X}_{4-n}$  (III),
- [0066] 여기서  $R^7$ 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 1가 지방족 탄화수소기 또는 6 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 1가 방향족 탄화수소기이고; n은 0 내지 2의 정수이고; X는 염소, 브롬, 불소, 또는 요오드 원자이다.
- [0067] 또한, 별 구조를 가지는 단위의 분율은 본 발명의 공중합체의 0% 내지 75 중량%이다.
- [0068] 제3 양태에 따르면, 본 발명은 컨쥬케이션 다이엔 단량체 및 바이닐방향족 단량체를 주성분으로 하는 공중합체에 관한 것이며, 상기 공중합체는 다음과 같다:
- [0069] (a) 바이닐방향족 단량체의 함량이 중합체의 전체 중량을 기준으로 약 30 내지 약 80 중량%;
- [0070] (b) 4개 초파의 반복 단위를 가지는 바이닐방향족 단량체 블록의 함량이 전체 바이닐방향족 단량체 함량을 기준으로 약 0.01 내지 약 32 중량%; 및
- [0071] (c) 바이닐 함량이 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 8 내지 약 45 중량%.
- [0072] 상기 공중합체는 바람직하게 (a) 바이닐방향족 단량체 함량이 중합체의 전체 중량을 기준으로, 약 35 내지 약 65 중량%, 바람직하게 약 40 내지 약 55 중량%이다.
- [0073] 상기 공중합체는 바람직하게 (b) 4개 초파의 반복 단위를 가지는 바이닐방향족 단량체 블록의 함량이 각각 전체 바이닐방향족 단량체 함량을 기준으로 약 0.05 내지 약 18 중량%, 더욱 바람직하게 약 0.1 내지 약 12 중량%, 특히 약 0.1 내지 약 6 중량%, 예로서, 약 0.1 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 2.5 중량%이다.
- [0074] 게다가, 본 발명의 공중합체는 바람직하게 (c) 바이닐 함량이 각각 전체 컨쥬케이션 다이엔 중합 분획을 기준으로 약 10 내지 약 35 중량%, 바람직하게 약 14 내지 약 30 중량%, 특히 약 18 내지 약 27 중량%이다.
- [0075] 또한, 본 발명의 공중합체는 바람직하게 커플링되지 않은 생성물의 Mw/Mn 비율이 약 1.01 내지 약 3.0의 범위, 바람직하게 약 1.01 내지 약 1.2의 범위이다.
- [0076] 제4 양태에 따르면, 본 발명은 하나 이상의 가황화제 존재하에 제3 양태에 따른 탄성체 공중합체를 가황화하는 단계를 포함하는 고무 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법에서, 탄성체 공중합체의 가교에 대한 보조제 (가교제)가 존재할 수 있거나, 또는 고무를 충전재에 커플링하기 위한 보조제, 또는 충전제의 더 나은 분산을 위한 보조제, 또는 탄성체 공중합체로부터 제조된 고무의 화학적 및/또는 물리적 성질을 개선하기 위한 보조제가 존재할 수 있다. 사용되는 구체적인 가교제는 황 및 황-공여 화합물이다.
- [0077] 게다가, 제5 양태에 따르면, 본 발명은 제4 양태의 방법에 따라 수득 가능한 고무에 관한 것이다.
- [0078] 또한, 제6 양태에 따르면, 본 발명은 x) 제5 양태에 따른 고무를 포함하는 고무 성분을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [0079] 고무 조성물은 바람직하게 y) 하나 이상의 충전제를 추가로 포함하며, 더욱 바람직하게 충전제는 실리카 및 카본 블랙으로 구성된 군으로부터 선택되며, 가장 바람직하게는 충전제 성분 y)는 실리카 및 카본 블랙 둘 모두를 포함한다. 고무 조성물은 주로 타이어의 제조를 위한 고도로 보강된 고무 몰딩의 제조에 사용될 수 있다. 본 발명의 고무 조성물은 추가적인 다른 보조제, 예컨대 공지된 반응 촉진제, 열안정화제, 광안정화제, 오존 분해 방지제, 산화 방지제, 가공 조제, 가소제, 점착 부여제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 연장제, 유기 산, 지연제, 금속 산화물, 및 활성화제를 포함할 수 있다.

[0080]

고무 조성물에 사용될 수 있는 충전제는 고무 산업에서 사용되는 공지된 모든 충전제를 포함한다. 이러한 충전제로는 활성 충전제뿐만 아니라, 비활성 충전제를 포함한다. 예로는 다음과 같다: 예를 들어, 실리케이트 용액으로부터의 침전, 실리콘 할로겐화물의 화염 가수분해(flame hydrolysis)를 통해 생성된 미세-입자 실리카로서, 비표면적이 10 내지 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET 및 CTAB 표면적), 바람직하게 30 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 1차 입자 크기가 10 내지 1000 nm이다. 실리카는, 해당되는 경우, 또한 다른 금속 산화물과 혼합 산화물의 형태를 취할 수 있으며, 이러한 화합물의 예로는 다음과 같다: 금속 산화물, 예컨대 Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Ti, 또는 Zr의 산화물; 합성 실리케이트, 예컨대 알루미늄 실리케이트, 또는 알칼리 토금속 실리케이트, 예로서, 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트이되, BET 표면적이 20 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 1차 입자 크기가 10 내지 1000 nm인 합성 실리케이트; 천연 실리케이트, 예컨대 카올린 및 임의의 다른 실리카의 천연 발생 형태; 금속 산화물, 예컨대 칼슘 옥사이드, 아연 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 또는 알루미늄 옥사이드; 금속 카보네이트, 예컨대 마그네슘 카보네이트, 칼슘 카보네이트, 또는 아연 카보네이트; 금속 수산화물, 예로서, 알루미늄 하이드록사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드; 카본 블랙으로서, BET 표면적이 10 내지 250  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 화염-블랙 공정, 채널-블랙 공정, 퍼내스-블랙 공정, 가스 블랙 공정, 열적-블랙 공정, 아세틸렌-블랙 공정, 또는 아크 공정에 의해 제조된 카본 블랙으로, 예로서: 전도성 퍼내스 (CF), 초전도성 퍼내스 (SCF), 초마모 퍼내스 (SAF), 중간 초마모 퍼내스 (ISAF), 중간 초마모 퍼내스 낮은 구조 (ISAF-LS), 중간 초마모 퍼내스 높은 모듈러스 (ISAF-HM), 중간 초마모 퍼내스 낮은 모듈러스 (ISAF-LM), 중간체 초마모 퍼내스 높은 구조 (ISAF-HS), 높은 마모 퍼내스 (HAF), 높은 마모 퍼내스 낮은 구조 (HAP-LS), 높은 마모 퍼내스 높은 구조 (HAP-HS), 미세 퍼내스 높은 구조 (FF-HS), 반 보강 퍼내스 (SRF), 특수 전도성 퍼내스 (XCF), 고속 압출 퍼내스 (FEE), 고속 압출 퍼내스 낮은 구조 (FEE-LS), 고속 압출 퍼내스 높은 구조 (FEE-HS), 일반 목적 퍼내스 (GPF), 일반 목적 퍼내스 높은 구조 (GPF-HS), 다목적 퍼내스 (APP), 반 보강 퍼내스 낮은 구조 (SRF-LS), 반 보강 퍼내스 낮은 모듈러스 (SRF-LM), 반 보강 퍼내스 높은 구조 (SRF-HS), 반 보강 퍼내스 높은 모듈러스 (SRF-HM) 및 중간 열 (MT) 카본 블랙, 또는 ASTM 분류에 따른 다음의 유형: N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 및 N990 카본 블랙.

[0081]

언급된 충전제는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 구체적인 바람직한 구체예에서, 고무는 추가의 충전제 성분으로서, 옅은 색의 충전제, 예컨대 미립자 실리카, 및 카본 블랙으로 구성된 혼합물을 포함하며, 여기서 옅은 색의 충전제 대 카본 블랙의 혼합 비율은 (중량으로) 0.05:1 내지 25:1, 바람직하게 0.1:1 내지 22:1이다. 충전제의 양은 일반적으로 고무 성분 x)의 100 중량부를 기준으로 10 내지 500 중량부 범위의 충전제이다. 10 내지 200 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

[0082]

바람직하게, 제6 양태에 따른 고무 조성물은 충전제 성분 y)의 양이 고무 성분 x)의 100 질량부 (phr)에 대하여 10 내지 150 질량부의 범위이며, 더욱 바람직하게 성분 y)의 양은 20 내지 140 phr이고, 가장 바람직하게 성분 y)의 양은 30 내지 130 phr이다.

[0083]

또한 제6 양태에 따른 고무 조성물이 하나 이상의 추가의 고무질 중합체를 포함하는 고무 성분 x)을 가지는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게 추가의 고무질 중합체는 천연 고무, 합성 아이소프렌 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-α-올레핀 공중합체 고무, 에틸렌-α-올레핀-다이엔 공중합체 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 공중합체 고무, 클로로프렌 고무 및 할로겐화 뷰틸 고무로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0084]

추가의 고무질 중합체는 천연 고무, 또는 제5 양태에 따른 고무와는 다른 일부 합성 고무일 수 있다. 추가의 고무질 중합체의 양은 보통 고무 혼합물 내 전체 고무 양을 기준으로 0.5 내지 90 중량%, 바람직하게 10 내지 70 중량%의 범위이다. 추가의 고무질 중합체의 양은 고무 조성물 각각의 의도된 용도에 의존한다.

[0085]

추가의 고무질 중합체의 예로는 천연 고무, 및 또한 합성 고무가 있다. 문헌으로부터 공지된 합성 고무가 예로서 제시된다. 합성 고무로는 다음을 포함한다: BR - 폴리뷰타다이엔, ABR - 뷰타다이엔-C<sub>1-4</sub>-알킬 아크릴레이트 공중합체, CR - 폴리클로로프렌, IR - 폴리아이소프렌, SBR - 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체이되, 스타이렌 함량이 1 내지 60 중량%, 바람직하게 10 내지 50 중량%인 공중합체, IIR - 아이소뷰틸렌-아이소프렌 공중합체, NBR - 뷰타다이엔-아크릴로나이트릴 공중합체이되, 아크릴로나이트릴 함량이 3 내지 60 중량%, 바람직하게 15 내지 40 중량%인 공중합체, HNBR - 부분적 수소화 또는 전체 수소화된 NBR 고무, EPDM - 에틸렌-프로필렌-다이엔 삼원 중합체, 및 또한 상기 추가의 고무질 중합체의 혼합물. 차량용 타이어의 제조에 해당하는 물질에는, 더욱 구체적으로 천연 고무, 에멀전 SBR, 및 또한 유리 전이 온도가 -100 °C 이상인 용액 SBR, Ni, Co, Ti 또는

Nd 기반의 촉매를 사용하여 제조된 높은 시스 함량 (>90%)의 폴리뷰타다이엔 고무, 및 또한 바이닐 함량이 최대 85%인 폴리뷰타다이엔 고무, 뿐만 아니라 이들의 혼합물이 있다.

[0086] 본 발명의 제7 양태에 따르면, 타이어 성분은 제6 양태에 따른 고무 조성물을 포함한다. 바람직하게, 타이어 성분은 타이어 트레드이다.

[0087] 마지막으로, 제8 양태에 따르면, 타이어는 제7 양태의 타이어 성분을 포함한다.

[0088] 특히, 본 발명은 고함량 스타이렌을 가지는 다이엔 고무, 및 고무 가황물의 제조, 특히 고도로 보강된 고무 몰딩의 제조, 특히 바람직하게는 타이어의 제조에 사용되는 고무 가황물의 제조에서 상기 고무의 용도에 관한 것이며, 이는 특히 높은 웨트 스키드 저항, 작용기화시 낮은 회전 저항, 및 매우 우수한 취급 특성을 가진다. 본 발명의 고무에서 매우 높은 스타이렌 함량은 매우 우수한 인장 성질, 뿐만 아니라 높은 인열 저항을 고무 조성물에 부여한다. 또한, 스타이렌 블록 함량이 낮아, 고무 매트릭스 내 스타이렌 도메인 생성을 방지한다.

[0089] 본 발명의 이점은 하기의 실시예로부터 더욱 명백해질 것이다.

#### 실시예

##### 공중합체의 특징 분석

###### 바이닐 함량 (%)

[0093] BS ISO 21561:2005에 기초하여, 600 MHz  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정.

###### 결합 스타이렌 함량 (%)

[0095] BS ISO 21561:2005에 기초하여, 600 MHz  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정.

###### 블록 스타이렌 함량 (%)

[0097] 600 MHz  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정.

[0098] 6개 초과의 연속 스타이렌 단위로 구성된 블록 스타이렌 함량은 Y. Tanaka 등에 의해 Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54, No. 4, 685-691에 보고된 방법에 따라 6.7 ppm 초과에서 공명하는 오쏘 Ph-프로톤 신호의 상대 강도를 사용하여 측정하였다.

[0099] 4개 이상의 연속 스타이렌 단위로 구성된 블록 스타이렌 함량은 독일 특히 DE69712962에 기재된 방법에 따라 6.94 내지 6 ppm 범위에서 공명하는 오쏘 Ph-프로톤 신호의 상대 강도를 사용하여 측정하였다.

[0100] 4 내지 6개 연속 단위로 구성된 블록 스타이렌 함량은 상기 기재된 두 가지의 블록 스타이렌 함량 간의 차이로 산출하였다.

###### 분자량 측정

[0102] 겔 투과 크로마토그래피는 용리액으로서 및 샘플 제조를 위해 THF를 사용하여 PSS Polymer Standards Service 다중 컬럼 (및 가드 컬럼)을 통해 수행하였다. 각도 레이저 광산란 측정은 Wyatt Technologies Dawn Heleos II 광산란 검출기, DAD (PDA) Agilent 1260 Infinity UV-VIS 검출기 및 Agilent 1260 Infinity 굴절률 검출기를 사용하여 수행하였다.

###### 유리 전이 온도 ( $^\circ\text{C}$ )

[0104] PN-EN ISO 11357-1:2009에 따라 측정.

###### 무니 점도 ( $\text{ML } 1+4, 100 ^\circ\text{C}$ )

[0106] ASTM D 1646-07에 기초하고, L 로터를 사용하여 다음의 조건하에서 측정, 예열 = 1 분, 로터 가동 시간 = 4 분, 및 온도 =  $100 ^\circ\text{C}$

#### 실시예

[0108] 모든 실험은 동일한 제조 방식에서 상이한 반응 조건을 적용하여 수행하였다.

#### 종합

[0110]

**불활성화 단계:**

[0111]

사이클로헥세인 (10 kg)을 질소-폐장된 22 L의 반응기에 첨가하고 1.6 M의 사이클로헥세인 중 n-부틸 리튬 용액 2 g으로 처리하였다. 용액을 환류 조건 (80~82 °C)까지 가열하고 10 분간 격렬하게 교반하여, 반응기의 세정 및 불활성화하였다. 그 다음, 배수 밸브를 통해 용매를 제거하고, 질소를 다시 폐장하였다.

[0112]

**일반적인 중합 절차:**

[0113]

사이클로헥세인을 불활성 반응기에 채운 다음, 스타이렌 및 뷰타다이엔 단량체를 첨가하고, 이러한 스타이렌 대 뷰타다이엔 (ST/BD)의 질량비는 바람직한 스타이렌 함량 (30 ~ 80 중량%)에 의존한다. 그 다음, 1,3,5-트라이메틸헥사하이드로-1,3,5-트라이아진 (TMT)을 반응기에 도입하였고, 바람직한 함량의 스타이렌 블록 (블록화도)를 제공하기 위해, 여기서 TMT 대 개시제의 몰비는 전체 스타이렌 함량에 의존하여 0.01 내지 50:1의 범위였다. 용매, 단량체, 및 첨가제의 양은 반응 규모에 의존하며, 표 1 및 2에 주어진다.

[0114]

반응기 내부의 용액을 가열하고 전체 공정 동안 연속적으로 교반하였다. 반응 혼합물의 온도를 60 내지 90 °C로 유지하였고, 이러한 정확한 온도는 바이닐 단위 함량을 결정하며 스타이렌 단위의 블록화도에 부분적으로 영향을 미쳤다. 그 다음, n-부틸 리튬 (BuLi)을 첨가하여 중합 공정을 개시하였고, 이러한 정확한 양의 n-BuLi은 중합체의 분자량을 결정하였다. 최대 120 분간, 등온 공정으로 반응을 수행하였다. n-부틸 리튬과 비교하여 두 배의 몰량의 질소-폐장된 아이소프로필 알코올을 사용하여 반응 용액을 종결시키고 2-메틸-4,6-비스(옥틸설판일메틸)페놀을 (1.0 phr 중합체로) 첨가하여 신속하게 안정화시켰다.

[0115]

중합체 용액을 스트리퍼로 옮겼다. 반응기를 새로운 사이클로헥세인 일부로 채우고 이의 내용물을 또한 스트리퍼로 옮겼다. 중합체 용액의 전체 질량의 2배의 중류수를 중합체 용액에 첨가한 다음, 스트리퍼 내용물을 증기로 처리하였다. 전체 사이클로헥세인 양이 제거될 때까지 증기-스트리핑을 수행하고, 고무 부스러기를 수득하였다. 그 다음, 고무 부스러기를 스트리퍼로부터 제거하고, 실온을 냉각시키고, 분쇄하여 열풍 스트림에서 건조시켰다.

[0116]

반응 조건, 사용된 레시피 및 수득한 중합체의 특성의 세부 사항은 하기 표 1 및 2에 포함된다. 표 1의 실시예 1-8은 몰비로 표현된 TMT/n-BuLi의 함량 증가가 약 40%의 스타이렌을 포함하는 HS-LV-SBR 내 바이닐기의 형성 및 스타이렌의 블록화도에 미치는 영향을 보여준다. 표 1의 실시예 9-15는 일정한 몰비의 TMT/n-BuLi (약 5/1) 이 45% 내지 80%의 스타이렌을 포함하는 UHS-LV-SBR 내 스타이렌의 블록화도에 미치는 영향을 보여준다.

[0117]

표2의 실시예 16-21는 TMT 및 TMEDA의 혼합물 사용이 약 40%의 스타이렌을 포함하는 HS-LV-SBR 내 바이닐기의 형성 및 스타이렌의 블록화도에 미치는 영향을 보여준다.

표 1. HS-LV-SBR 및 UHS-LV-SBR 고무의 합성에 극성 개질체로서 TMT 사용.

실험 번호	T [°C]	반응 조건			GPC 결과			<sup>1</sup> H NMR 결과		DSC 결과
		사이클로로-헥세인 [g]	스타이렌 [g]	1,3-부티다이엔 [g]	TMT/BuLi 률	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	비아닐 스타이렌 불록	스타이렌 불록	
1	60	800	56	84	5.11	238.6	241.7	1.01	26.3%	40.4%
2	60	800	56	84	1.38	276.6	284.0	1.03	18.6%	40.1%
3	60	800	56	84	0.91	229.9	236.3	1.03	17.1%	40.1%
4	60	800	56	84	0.72	246.4	252.8	1.03	15.4%	40.2%
5	60	800	56	84	0.75	325.7	333.6	1.02	14.4%	40.1%
6	60	800	56	84	0.66	197.8	201.6	1.02	13.1%	40.2%
7	60	800	56	84	0.27	160.0	162.2	1.01	11.0%	40.2%
8	60	800	56	84	0.13	226.2	231.6	1.02	10.0%	40.3%
9	70	800	63	77	5.5	408.2	448.6	1.10	25.4%	45.3%
10	70	800	68	72	5.9	482.1	572.5	1.19	22.1%	48.3%
11	70	800	71	69	5.1	263.1	266.4	1.01	26.5%	50.5%
12	70	800	76	64	5.2	270.1	278.2	1.03	21.7%	54.1%
13	70	800	83	57	5.5	241.4	265.5	1.10	21.8%	59.0%
14	70	800	91	49	5.4	249.3	269.2	1.08	20.7%	64.7%
15	70	800	108	32	5.3	233.7	247.7	1.06	27.4%	77.4%

표 2. HS-LV-SBR 및 UHS-LV-SBR 고무의 혼성에 극성 개질체로서 TMEDA 칠가와 함께 TMT 사용.

실험 시온 [°C]	반응 조건				GPC 결과			$^1\text{H}$ NMR 결과			DSC 결과 $\text{Tg}$ [°C]
	사이클로 헥세인 [g]	스타이렌 [g]	1,3-부티 나이렌 [g]	TMT/BuLi 물비	TMEDA/ BuLi 물비	Mn [kg/mol]	$M_w$ [kg/mol]	$M_w/M_n$	비이닐 스테이렌 불록	스타이렌 불록	
16	70	800	55	85	8.0	0.9	300.7	325.7	1.08	26.0%	39.5%
17	70	800	55	85	8.0	2.0	297.8	350.5	1.18	29.3%	39.5%
18	70	800	55	85	8.0	3.5	293.5	312.2	1.06	32.2%	39.4%
19	70	800	55	85	8.0	4.2	293.7	315.5	1.07	36.2%	39.1%
20	70	800	54	86	8.0	6.0	256.0	309.4	1.21	40.1%	38.6%
21	70	800	53	0.20	8.0	8.8	292.1	324.6	1.11	42.9%	38.1%
											-23, 95